

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C09D 127/12, 5/00, 7/12		A1	(11) 国際公開番号 <b>WO00/11094</b>
			(43) 国際公開日 2000年3月2日(02.03.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04493			(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 1999年8月20日(20.08.99)			添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平10/249058 1998年8月20日(20.08.98) JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY LTD.)[JP/JP] 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo, (JP)			
(72) 発明者; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 高倉輝夫(TAKAKURA, Teruo)[JP/JP] 石田 徹(IHIDA, Toru)[JP/JP] 一國尚美(ICHIKUNI, Naomi)[JP/JP] 〒290-8566 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内 Chiba, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 烏本鋼葉ビル Tokyo, (JP)			
(54) Title: AQUEOUS DISPERSION OF FLUOROCOPOLYMER AND COMPOSITION FOR WATER-BASED COATING MATERIAL			
(54) 発明の名称 フッ素系共重合体の水性分散液および水性塗料用組成物			
(57) Abstract An aqueous fluorocopolymer dispersion which is excellent in stability and film-forming properties and gives a coating film excellent in weatherability and mechanical strength and improved in water resistance and stain resistance. The dispersion comprises water and dispersed therein a fluorocopolymer which comprises (a) fluoroolesin units, (b) propylene units, and (c) ethylene units and/or (d) butylene units and has a melting point of 40 to 150 °C.			

(57)要約

基材がもつてゐる反射性や透光性などの特徴を低下させないで、耐熱性、非粘着性を有する含フッ素ポリマーの薄層被膜をその基材に直接接着させ形成する方法を提供する。基材に直接接着して形成される含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜であつて、被膜中の含フッ素ポリマーが親水性の官能基を有し、含フッ素ポリマーの結晶融点が200℃以上であることを特徴とする厚さが3μm未満の薄層被膜。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロ伐キア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB ベルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジ兰ド
BF ブルガリア・ファン	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴー
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア田ユーロスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダンド・トバゴ
CG コンゴー	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノルウェー	YU ユーロースラビア
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

## 明細書

## フッ素系共重合体の水性分散液および水性塗料用組成物

## 技術分野

本発明は、フッ素系共重合体の水性分散液および水性塗料用組成物に関する。

5

## 背景技術

従来、フッ化ビニリデン系樹脂は、耐候性、耐熱性、耐薬品性が良好であり、高温で溶剤に溶解するため焼き付け型の塗料として広く使用されている。このフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデン単独重合体やフッ化ビニリデンとフルオロオレフィン（テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンなど）との共重合体が提案されている。また、フルオロオレフィンとシクロヘキシリルビニルエーテルおよびその他各種の单量体との共重合体は、室温で有機溶剤に可溶であり、塗料として用いた場合に透明で高光沢を有し、しかも高耐候性、撥水撥油性、耐汚染性、非粘着性などの優れた特性を備えた塗膜を与えることが知られており（特開昭55-44083号公報）、建築などの内装用、外装用の耐候性塗料の分野で使用が増大しつつある。

一方、近年、大気汚染等の環境保全や人体に対する安全性の観点から、問題のある有機溶剤の使用の規制が強まりつつあり、有機溶剤を用いない水性塗料や粉体塗料に対する社会的要望が高まっている。フッ素樹脂についても水性分散液化の検討がなされており、フッ化ビニリデン系樹脂ではフッ化ビニリデン系樹脂粒子の存在下にアクリルモノマーを乳化重合させる方法（特開平3-8884号公報、特開平4-325509号公報）が提案されている。

また、フルオロオレフィンとシクロヘキシリルビニルエーテルおよびその他各種の单量体との共重合体についても水性分散液化の検討がなされており、乳化重合で製造できることが報告されている（特開昭57-34107号公報、特開昭61-231044号公報）。さらに、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合単位を必須構成成分とする含フッ素共重合体が水に分散された水性分散液が提案されている（特開平2-225550号公報）。この水性分散液は、造膜性に優れ、かつ塗膜の機械的強度も良好であり、また乳化剤や親水性有機溶剤を用いなくても製造することが可能であることが報告されている。

しかしながら、フッ化ビニリデン系樹脂の水性分散液については、水性分散液の安定性は必ずしも良好ではなく、また樹脂の結晶性のために塗膜の透明性が劣っていたり、これを改良するために結晶性を落とした場合には、塗膜のガラス転移温度が低すぎて耐汚染性が悪くなるという問題があった。アクリルモノマーをシード重合することにより、これらの問題点は改善されるが、充分ではない。また造膜性についても問題があった。更にフッ化ビニリデン系樹脂は、フルオロオレフィンのみで構成されるためコストが高くなってしまう。フルオロオレフィンとシクロヘキシリビニルエーテルおよびその他各種の単量体との共重合体については、塗膜の透明性・造膜性は良好で充分実用可能であるものの、液状のモノマーを使用するため、僅かながら塗膜にタックが生じると言う点で更なる改良が望まれていた。

本発明者らは、フルオロオレフィンとエチレンやプロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンとの共重合体の粒子の存在下で、アクリルモノマーをシード重合して得られた水性分散液がこれらの問題点を解決することを見出した。また、このような水性分散液は、各種基材などへの密着性は実用レベルには達しているものの、ガラスやセメント基材への密着性などは未だ充分満足のいくものではなく、また汚染物質が付着しやすく、雨のかからない場所で使用する場合には、高い耐候性のため塗膜の表面劣化が少なく、表面劣化を起こしやすい塗膜に比べると、一度付着した汚れが雨水の微少な力で流れ落ちるということが少ない傾向にある。このことにより、耐候性が不充分で表面劣化を起こしやすい塗膜に比べ、外見上汚れやすく感じられるという問題がある。また、より過酷な気象条件の元では、非架橋型の塗料であるため、屋外で降雨や日射によって塗膜のふくれやはがれが生じ、更には耐溶剤性が不十分であるという問題があった。

#### 発明の開示

本発明は、前述の従来技術の有する問題点を解決しようとするものであり、水性分散液の安定性、造膜性や、フッ素系共重合体塗膜の機械的強度に優れ、塗膜の耐候性、耐水性、耐溶剤性、密着性や耐汚染性が向上したフッ素系共重合体の水性分散液および水性塗料用組成物を提供することを目的とする。

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明に従えば、以

下の発明が提供される。

(1)

(a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、および(b) プロピレンに基づく重合単位、更に(c) エチレンに基づく重合単位および/または(d) ブチレンに基づく重合単位からなる共重合体であって、その融点が40～150℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

(2)

(1) のフッ素系共重合体であって、そのガラス転移温度が-20℃～+80℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液

(3)

(1) のフッ素系共重合体であって、その分子量の指標であるQ値が0..1～10000の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

15 ただし、Q値は、フローテスターを用いてフッ素系共重合体を内径11..3mmのシリンダーに充填し、140℃で7kg荷重下に内径2..1mm、長さ8mmのノズルより押し出し、その際の単位時間内に押し出される容量( $\text{mm}^3/\text{秒}$ )で定義される値である。

(4)

20 (1) のフッ素系共重合体であって、そのフッ素原子の含有量が20～65重量%の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

(5)

25 (1) のフッ素系共重合体であって、その粒子径が50nm～300nmの範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

(6)

(1)～(5)のいずれかのフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、該粒子と同じ单量体の組み合わせの混合物100～10,000重量部を乳化重

合して得られる水性分散液。

(7)

5 (1)～(6)のいずれかのフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、炭素数1～18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性の単量体混合物5～200重量部を乳化重合して得られる複合粒子が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

(8)

10 (1)～(6)のいずれかのフッ素系共重合体の水性分散液に、フッ素系共重合体の固形分100重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固形分0.1～100重量部が配合されている水性塗料用組成物。

(9)

(7)の水性分散液に、複合粒子の固形分100重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固形分0.1～100重量部が配合されている水性塗料用組成物。

(10)

15 (7)の水性分散液に、少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。

(11)

20 (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b) プロピレンに基づく重合単位、(c) エチレンに基づく重合単位および／または(d) ブチレンに基づく重合単位、および(e) ビニルエステル、ビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、アリルエーテルから選ばれる少なくとも一つに基づく重合単位を含む共重合体であって、その融点が40～150℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散していることを特徴とする水性分散液。

(12)

25 (11)のフッ素系共重合体であって、そのガラス転移温度が-20℃～+80℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液

(13)

(11)のフッ素系共重合体であって、その分子量の指標であるQ値が0.1

～10,000の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

ただし、Q値は、フローテスターを用いてフッ素系共重合体を内径11.3mmのシリンダーに充填し、140℃で7kg荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのノズルより押し出し、その際の単位時間内に押し出される容量( $\text{mm}^3/\text{秒}$ )で定義される値である。

(14)

10 (11) のフッ素系共重合体であって、その粒子径が50nm～300nmの範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

(15)

(11) のフッ素系共重合体であって、そのフッ素原子の含有量が20～65重量%の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

15 (16)

(11)～(15)のいずれかのフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、該粒子と同じ单量体の組み合わせの混合物100～10,000重量部を乳化重合して得られる水性分散液。

(17)

20 (11)～(16)のいずれかのフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、炭素数1～18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性の单量体混合物5～200重量部を乳化重合して得られる複合粒子が水に分散していることを特徴とする水性分散液。

(18)

25 (11)～(16)のいずれかのフッ素系共重合体の水性分散液に、フッ素系共重合体の固体分100重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固体分0.1～100重量部が配合されている水性塗料用組成物。

(19)

(17)の水性分散液に、複合粒子の固体分100重量部に対して、無機／有

機珪素化合物の固形分 0.1 ~ 100 重量部が配合されている水性塗料用組成物

•  
(20)

5 (17) の水性分散液に、少なくとも 2 個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。

(21)

10 (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b) プロピレンに基づく重合単位、(c) エチレンに基づく重合単位および/または(d) ブチレンに基づく重合単位、および(f) 一般式： $X - Y - Z$  (ここで X はラジカル重合性不飽和基、Y は疎水性の 2 倍の連結基、Z は親水性基) で表される親水性マクロモノマーに基づく重合単位からなる共重合体であって、その融点が 40 ~ 150 °C の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

(22)

15 (21) のフッ素系共重合体であって、そのガラス転移温度が -20 °C ~ +8 °C の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液

(23)

20 (21) のフッ素系共重合体であって、その分子量の指標である Q 値が 0.1 ~ 10,000 の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

ただし、Q 値は、フローテスターを用いてフッ素系共重合体を内径 1.1.3 m m のシリンダーに充填し、140 °C で 7 kg 荷重下に内径 2.1 mm、長さ 8 m m のノズルより押し出し、その際の単位時間内に押し出される容量 (mm<sup>3</sup>/秒) で定義される値である。

25 (24)

(21) のフッ素系共重合体であって、その粒子径が 50 nm ~ 300 nm の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

(25)

(21) のフッ素系共重合体であって、そのフッ素原子の含有量が 20 ~ 65 重量% の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

5 (26)

(21) ~ (25) のいずれかのフッ素系共重合体の粒子 100 重量部の存在下に、該粒子と同じ単量体の組み合わせの混合物 100 ~ 10,000 重量部を乳化重合して得られる水性分散液。

(27)

10 (21) ~ (26) のいずれかのフッ素系共重合体の粒子 100 重量部の存在下に、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性の単量体混合物 5 ~ 200 重量部を乳化重合して得られる複合粒子が水に分散していることを特徴とする水性分散液。

(28)

15 (21) ~ (26) のいずれかのフッ素系共重合体の水性分散液に、フッ素系共重合体の固体分 100 重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固体分 0.1 ~ 100 重量部が配合されている水性塗料用組成物。

(29)

20 (27) の水性分散液に、複合粒子の固体分 100 重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固体分 0.1 ~ 100 重量部が配合されている水性塗料用組成物。

(30)

25 (27) の水性分散液に、少なくとも 2 個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。

(31)

(a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b) プロピレンに基づく重合単位、(c) エチレンに基づく重合単位および／または(d) ブチレンに基づく重合単位、(e) ビニルエステル、ビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、アリルエーテルから選ばれる少なくとも一つの重合単位、および(f) 一般式：

X-Y-Z (ここでXはラジカル重合性不飽和基、Yは疎水性の2価の連結基、Zは親水性基)で表される親水性マクロモノマーに基づく重合単位からなる共重合体であって、その融点が40～150℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

## 5 (32)

(31) のフッ素系共重合体であって、そのガラス転移温度が-20℃～+80℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液

## (33)

10 (31) のフッ素系共重合体であって、その分子量の指標であるQ値が0.1～10,000の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

15 ただし、Q値は、フローテスターを用いてフッ素系共重合体を内径1.3mmのシリンダーに充填し、140℃で7kg荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのノズルより押し出し、その際の単位時間内に押し出される容量( $\text{mm}^3/\text{秒}$ )で定義される値である。

## (34)

20 (31) のフッ素系共重合体であって、その粒子径が50nm～300nmの範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

## (35)

(31) のフッ素系共重合体であって、そのフッ素原子の含有量が20～65重量%の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

## 25 (36)

(31)～(35)のいずれかのフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、該粒子と同じ单量体の組み合わせの混合物100～10,000重量部を乳化重合して得られる水性分散液。

(37)

(31)～(36)のいずれかのフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、炭素数1～18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエスチルを主成分とするラジカル重合性の単量体混合物5～200重量部を乳化重合して得られる複合粒子が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

(38)

(31)～(36)のいずれかのフッ素系共重合体の水性分散液に、フッ素系共重合体の固形分100重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固形分0.1～100重量部が配合されている水性塗料用組成物。

(39)

(37)の水性分散液に、複合粒子の固形分100重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固形分0.1～100重量部が配合されている水性塗料用組成物。

(40)

(37)の水性分散液に、少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。

(41)

(1)～(6)のいずれかのフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、(j)アルキル基の単素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエスチルを主成分とする単量体と(k)カルボニル基含有単量体からなるラジカル重合性の単量体との混合物5～100重量部を乳化重合して得られるフッ素系共重合体の水性分散液に、少なくとも2個のヒドラジン残基を含有するヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。

(42)

(11)～(16)のいずれかのフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、(j)アルキル基の単素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエスチルを主成分とする単量体と(k)カルボニル基含有単量体からなるラジカル重合性の単量体との混合物5～100重量部を乳化重合して得られるフッ素系共重合体の水性分散液に、少なくとも2個のヒドラジン残基を含有するヒドラジン

誘導体が配合されている水性塗料用組成物。

(4 3)

10 (21) ~ (26) のいずれかのフッ素系共重合体の粒子 100 重量部の存在下に、(j) アルキル基の単素数が 1 ~ 18 の (メタ) アクリル酸アルキルエス 5 テルを主成分とする单量体と (k) カルボニル基含有单量体からなるラジカル重合性の单量体との混合物 5 ~ 100 重量部を乳化重合して得られるフッ素系共重合体の水性分散液に、少なくとも 2 個のヒドラジン残基を含有するヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。

(4 4)

10 (31) ~ (36) のいずれかのフッ素系共重合体の粒子 100 重量部の存在下に、(j) アルキル基の単素数が 1 ~ 18 の (メタ) アクリル酸アルキルエス 15 テルを主成分とする单量体と (k) カルボニル基含有单量体からなるラジカル重合性の单量体との混合物 5 ~ 100 重量部を乳化重合して得られるフッ素系共重合体の水性分散液に、少なくとも 2 個のヒドラジン残基を含有するヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。

発明を実施するための最良の形態

本発明においては、(a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b) プロ 20 ピレンに基づく重合単位を必須成分とし、更に (c) エチレンに基づく重合単位および／または (d) プチレンに基づく重合単位からなるフッ素系共重合体の水性分散液を使用する。

ここで、フッ素系共重合体は下記单量体に基づく重合単位（以下、その单量体名で示す）の組成割合で構成されるのが好ましい。

すなわち、

	(a) フルオロオレフィン	20 ~ 80 モル%、
25	(b) プロピレン	2 ~ 70 モル%、
	(c) エチレン	(5) ~ (70) モル%、
	(d) プチレン	(5) ~ (70) モル%、

この組成割合はさらに好ましくは、

(a) フルオロオレフィン	35 ~ 65 モル%、
---------------	--------------

(b) プロピレン	4～55モル%、
(c) エチレン	(8)～(60)モル%、
(d) ブチレン	(8)～(60)モル%、

最も好ましくは、

5 (a) フルオロオレフィン	40～60モル%、
(b) プロピレン	6～35モル%
(c) エチレン	(10)～(35)モル%、
(d) ブチレン	(10)～(35)モル%。

ここで重合単位 (c) エチレンと (d) ブチレンについての組成割合がカッコつきで (5)、(8)、(10) 等と表記されているのは次のような意味である。  
 すなわち、請求項で規定されているように、(c) と (d) のうち少なくとも一方は必ず含まれ、他方は、全く含まれなくても良いが、(5)、(8)、(10) 等は、その場合の該含有される (c) または (d) 成分単独の含有量を示す。なお、(c) と (d) の両者が共に含有される場合は、(5)、(8)、(10) 等は両成分の合計の含有量を示す。

本発明のフッ素系共重合体を塗料に用いる場合、フルオロオレフィン重合単位 (a) の割合があまり少なすぎると耐候性に劣り、また多すぎると耐候性の向上に対してコストが高くなり好ましくない。これらを勘案して上記範囲が選択される。

また、重合単位 (b) の割合が少なすぎるとフッ素系共重合体がゴム状になつて塗膜の硬度が不足し、多すぎると融点が高くなりすぎるため、塗膜の柔軟性が不足する。これらにより上記範囲が選択される。

上記したように、重合単位 (c) および (d) は両者を共に使用してもよく、また、いずれか一方だけを使用してもよいが、少なくとも一方は必ず使用する。  
 (c) および／または (d) の割合が少なすぎると、融点が高くなりすぎ、また塗膜の結晶化が大きく透明度が低下する。逆に多すぎると、フッ素系共重合体がゴム状になり硬度が不足する。これらを考慮して上記範囲が好ましいものとして選択される。

本発明において、フルオロオレフィンとしては、トリフルオロエチレン、クロ

ロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロブチレン、ペンタフルオロブチレン等のフッ素原子を含む炭素数2～4程度のフルオロオレフィンが好ましく、特にパーフルオロオレフィンが好ましい。最も好ましくはテトラフルオロエチレンである。なお、フッ素原子とともに塩素原子等の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。

また、本発明においてブチレンとしては、1-ブチレン、2-ブチレンおよびイソブチレンが使用可能である。入手の容易性の点でイソブチレンが最も好ましい。また、これらの混合物であってもよい。

10 本発明のフッ素系共重合体の融点の範囲は40～150℃であり、好ましくは60～120℃である。融点が低すぎると塗膜の硬度が不足し、融点が高すぎると加熱塗装時に充分な流動性が得られず塗膜の外観を損なう。これに対してフッ化ビニリデン系樹脂の場合には、同じ融点の範囲であっても塗膜の硬度が不足したり、高い結晶性によって透明性が低くなってしまうことになる。

15 本発明のフッ素系共重合体のガラス転移温度の範囲は−20℃～+80℃であり、好ましくは0～70℃である。ガラス転移温度が低すぎると塗膜の硬度が不足し、高すぎると加熱塗装時に充分な流動性が得られず塗膜の外観を損なう。これに対してフッ化ビニリデン系樹脂の場合には、ガラス転移温度が低く、塗膜の硬度が不足する。

20 なお、融点及びガラス転移温度は、走査型示差熱量計(DSC)により試料を10℃/分で昇温したときの発熱ピークを求め、その時の温度を融点とすることにより決めた。融点のピークの分布が広い場合には下に凸となっている部分の最も低い点を融点とした。

本発明のフッ素系共重合体の分子量の指標であるQ値は、0.1～10000の範囲にあることが重要である。より好ましくは1～1000であり、更に好ましくは10～500である。

Q値が0.1未満であると、粒子の流動性が低下し、造膜性、塗膜の平滑性が低下する傾向にある。10000よりも大きすぎると、塗膜の機械的強度が損なわれる。

本発明のフッ素系共重合体の粒子径の範囲は 50 nm～300 nm であり、好ましくは 70～200 nm である。

なお、粒子径はレーザー光散乱粒径測定装置（大塚電子社製：ELS-300）を用いて測定した平均粒子径である。

5 粒子径が 50 nm 未満であると、機械的安定性が低下し、また造膜性も低下する傾向にある。300 nm よりも大きすぎると沈降安定性、熱的安定性、機械的安定性、化学的安定性を損なう。ただし 10 wt % 未満ならば範囲外の粒子径の粒子が混在していても構わない。

10 本発明のフッ素系共重合体のフッ素原子の含有量は 20～65 重量% の範囲にあり、好ましくは 30～60 重量% である。フッ素原子の含有量があまり少なすぎると耐候性が低下し、また多すぎると塗膜の基材への密着性が低下する。

15 本発明のフッ素系共重合体においては、上記 (a)～(d) の単量体に基づく重合単位に加えて、(e) ビニルエステル、ビニルエーテル、イソプロペニルエーテル及びアリルエーテルから選ばれる少なくとも一つの単量体に基づく重合単位を含む共重合体であってもよい。この単量体に基づく重合単位が含まれていると、顔料分散性、基材との密着性が向上されるばかりでなく、アクリル単量体との親和性が向上して塗膜の透明性、耐候性が向上するという特徴を有する。

20 上記 (e) ビニルエステル、ビニルエーテル、イソプロペニルエーテル及びアリルエーテルから選ばれる少なくとも一つの単量体に基づく重合単位が多すぎると、塗膜にタックが生じる。また逆に少なすぎる場合には、顔料分散性、基材との密着性、アクリル単量体との親和性などの向上の効果は充分に奏されない。

したがって、(e) 成分に基づく重合単位の含有量は、5～20 モル% 程度であることが好ましい。

25 上記ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどが挙げられる。またビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテルなどが挙げられる。イソプロペニルエーテルとしては、メチルイソプロペニルエーテル、エチルイソプロペニルエーテル、プロピルイソブ

ロペニルエーテル、ブチルイソプロペニルエーテル、シクロヘキシリソプロペニルエーテルなどが挙げられる。アリルエーテルとしては、エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテルなどが挙げられる。

5 また、上記(e)の単量体に基づく重合単位は、ヒドロキシル基、カルボン酸基、エポキシ基および加水分解性シリル基から選ばれる反応性基を含有していてもよい。この反応性基を含有する単量体に基づく重合単位は、上記(e)の単量体に基づく重合単位中に20モル%以上、好ましくは25モル%以上の量で含有させることができる。

10 本発明のフッ素系共重合体がこのような反応性基を有していても、分散液の安定性は損なわれない。そして、フッ素系共重合体が該反応性基を有している場合は、該水性分散液を塗料ベースとした時に、硬化剤を併用することにより、架橋して極めて優れた耐水性、耐溶剤性を有する塗膜を形成することができるという利点がある。この意味で、該反応性基は硬化性部位に相当すると考えることもできる。

15 ヒドロキシル基を含有する重合単位は、このようなヒドロキシル基含有単量体を共重合する方法、または、重合体を高分子反応させてヒドロキシル基を含有する単位を形成させる方法などにより導入できる。

ここで、ヒドロキシル基含有単量体としては、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)のごときヒドロキシアルキルビニルエーテル類；ヒドロキシエチルアリルエーテルのごときヒドロキシアルキルアリルエーテル類；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートのごときアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などが例示される。

20 また、重合体を高分子反応させてヒドロキシル基を含有する重合単位を形成させる方法としては、重合後加水分解可能なビニルエステル類を共重合させた後、加水分解せしめてヒドロキシル基を形成せしめるという方法などが例示される。

一方、カルボン酸基を含有する重合単位は、カルボン酸基含有単量体を共重合する方法、ヒドロキシル基を有する重合体に二塩基酸無水物を反応せしめてカルボン酸基を形成する方法などにより導入できる。

ここで、カルボン酸基含有単量体としては、以下のようなものが例示される。



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$ は炭素数2～15の2価の炭化水素基、 $R^2$ 、 $R^4$ は飽和あるいは不飽和の直鎖状または環状の2価の炭化水素基、Mは水素原子、炭化水素基、アルカリ金属イオンまたは窒素原子を含む化合物である。)

エポキシ基を含有する重合単位は、エポキシ基を含有する単量体を共重合することにより導入できる。エポキシ基を含有する単量体としては、グリシジルビニルエーテルなどのエポキシ基含有アルキルビニルエーテル類；グリシジルアリルエーテルなどのエポキシ基含有アルキルアリルエーテル類；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有アルキルアクリレート類またはメタクリレート類などが例示される。

加水分解性シリル基を含有する重合単位は、加水分解性シリル基を含有する単量体を共重合することにより導入できる。加水分解性シリル基を含有する単量体としては、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシランなどが例示される。

本発明のフッ素系共重合体においては、上記(a)～(d)または上記(a)～(e)の単量体に加えて、(f)一般式： $X-Y-Z$ （ここで、Xはラジカル重合性不飽和基、Yは疎水性の2価の連結基、Zは親水性基）で表される親水性マクロモノマーを共重合してもよい。この親水性マクロモノマーに基づく重合単位が含まれていると、水性分散液の機械的安定性・化学的安定性が改善されるばかりでなく、造膜性や塗膜の機械的強度にも優れ、さらに安定化のための乳化剤をまったくあるいはほとんど使用しなくて済むので、耐水性や耐汚染性が向上するという特徴を有する。

ここで、ラジカル重合性不飽和基Xとしては、ビニル基( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )、アリル基( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ )、プロペニル基( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ )、イソプロペニル基( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ )、アクリロイル基( $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ )、メタクリロイル基( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ )などを例示しうる。

疎水性の2価の連結基Yとしては、直鎖または分岐の炭化水素基、ポリオキシ

プロピレン基、シクロヘキサン環やシクロドデカン環などの脂環基および芳香族基などが好ましい。この連結基がより疎水性であればあるほど、親水性マクロモノマーのフルオロオレフィン、エチレンおよびプロピレン等の他の共重合可能な单量体との相溶性が高くなり、該マクロモノマーの反応率が向上し、結果として

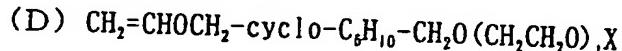
- 5 安定化のための乳化剤をまったくあるいはほとんど使用しなくとも、安定性に優れるフッ素系共重合体の水性分散液を得ることが可能となる。

親水性基Zとしては、イオン性、ノニオン性、両性およびこれらの組み合わせのいずれであってもよいが、イオン性親水基のみからなる場合はフッ素系共重合体の水性分散液の化学的安定性が低下するため、ノニオン性または両性の親水基を有するマクロモノマーを組み合わせることが望ましい。親水性の強さや塗膜物性への影響という点から、ポリオキシエチレン基あるいはポリオキシプロピレン／ポリオキシエチレン基などのノニオン性親水基が特に好ましい。

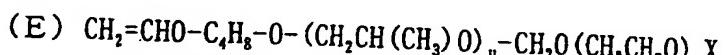
- 10 マクロモノマーとは、片末端にラジカル重合性不飽和基を有する低分子量のポリマーまたはオリゴマーのことをいう。すなわち、片末端にラジカル重合性不飽和基を有し、充分な安定性を得るために、繰り返し単位を少なくとも2個有する化合物である。繰り返し単位の種類によって異なるが、通常は繰り返し単位が100個以下のものが重合性、耐水性などの面から好ましく採用される。

親水性マクロモノマーとして、片末端がビニルエーテル型またはアリルエーテル型のものが好ましい。

- 20 例えば、



(tは2～40の整数、Xは水素原子、低級アルキル基、または低級アシル基を示す。)



25 (uは1～10の整数、t、Xは上記と同様の意味を表す。)



(t、Xは上記と同様の意味を表す。)

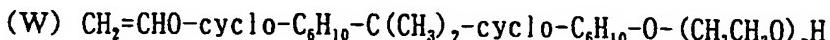
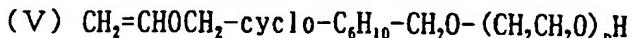
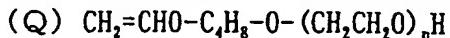


(u、t、Xは上記と同様の意味を表す。)

などが例示される。なお、 $(-\text{cyclo-C}_6\text{H}_{10}-)$  の結合部位は、1, 4-、1, 3-、1, 2-があるが、通常は1, 4-が採用される。

なかでも、片末端がビニルエーテル型の構造を有するものが、フルオロオレフインとの交互共重合性に優れ、共重合体塗膜の耐候性が良好となるため好ましく、

5 以下のものが例示される。



上記の (Q) 、(V) 、(W) において、n は 2 ~ 40 の整数を示す。

10 これらの親水性マクロモノマーは、ヒドロキシル基を有するアルキルビニルエーテルまたはアルキルアリルエーテルに、ホルムアルデヒドを重合させるか、または、アルキレンオキシドあるいはラクトン環を有する化合物を開環重合させるなどの方法により製造することが可能である。ポリエチレングリコールなどの親水性ポリマーの末端にビニルエーテル基やアリルエーテル基などを導入することにより製造することもできる。

15 また、親水性マクロモノマーとしては、親水性のエチレン性不飽和モノマーがラジカル重合した鎖を有し、末端にビニルエーテルまたはアリルエーテルのごときラジカル重合性不飽和基を有するマクロモノマーであってもよい。このようなマクロモノマーは、山下らが Polym. Bull. , 5. 335 (1981) ) 20 に述べている方法などにより製造することが可能である。すなわち、縮合可能な官能基を有する開始剤および連鎖移動剤の存在下に親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーをラジカル重合させることにより、縮合可能な官能基を有する重合体を製造し、ついでこの重合体の官能基に、グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテルのごとき化合物を反応させ、末端にラジカル重合性不飽和基を導入する方法などが例示される。

25 この親水性マクロモノマーの製造に用いられるエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2-メトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリ

リレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、多価アルコールのアクリル酸エステル、多価アルコールのメタクリル酸エステルおよびビニルピロリドンなどがある。

- 5 この他に、エチレン性不飽和モノマーと共に重合可能なモノマーをエチレン性不飽和モノマーと共に使用してもよい。かかる共重合可能なモノマーとして、アクリルアミドとその誘導体、メタクリルアミドとその誘導体、N-メチロールアクリルアミド誘導体、ジエチレングリコールモノエチルエーテルモノアクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルモノアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートのリン酸エステル、ブトキシエチルアクリレートなどがある。
- 10 10

また、この親水性マクロモノマーの製造に用いられる開始剤としては、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどがある。

- 15 本発明におけるフッ素系共重合体中には、親水性マクロモノマーに基づく重合単位が0.1 ~ 2.5モル%、好ましくは0.3 ~ 2.0モル%の割合で含まれることが好ましい。親水性マクロモノマーに基づく重合単位の含有量があまり少ない場合は、水性分散液の機械的安定性・化学的安定性を顕著に改善することができず、またあまり多すぎると、塗膜の耐候性、耐水性が悪くなるため好ましくない。
- 20

本発明の水性分散液は、フッ素系共重合体が水に分散されたものである。また本発明の水性分散液は、通常フッ素系共重合体の水性分散液で用いられる乳化剤を用いなくても分散安定性に優れるが、乳化剤を用いることを排除するものではない。乳化剤としては、ノニオン性乳化剤やアニオン性乳化剤を単独でまたは併用して用いることができる。ノニオン性乳化剤としては、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、高級アルコールエチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマーなどを例示しうる。アニオン性乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル

塩、リン酸エステル塩などを例示しうる。

また、上記乳化剤は通常重合時に添加して使用されるが、重合後の水性分散液に同種の乳化剤および／または異種の乳化剤を添加して使用してもよい。

- ここで、重合後の水性分散液に添加する乳化剤としては、上記の乳化剤の他に
- 5 ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジノニルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸のアルカリ金属塩、およびこれらとエチレングルコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコールとの組み合わせなどが例示される。これらジアルキルスルホコハク酸のアルカリ金属塩およびアルキレングルコールを添加すると、上記水性分散液の機械的安定性・熱的安定性が改善される。

- 本発明での乳化重合の開始は、通常の乳化重合の開始と同様に重合開始剤の添加により行われる。重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いることができるが、特に水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸塩、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤との組み合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤、またはジコハク酸バーオキシド、ジグルタル酸バーオキシドなどの二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジンの塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリルなどの有機系開始剤が例示される。

- 15 重合開始剤の使用量は、その種類、乳化重合条件などに応じて適宜変更可能であるが、通常は乳化重合させるべき単量体 100重量部に対し 0.005~0.5 重量部程度が好ましい。また、これらの重合開始剤は一括添加してもよいが、必要に応じて分割添加してもよい。

- また乳化物の pH を上昇させる目的で、pH調整剤を用いてもよい。pH調整剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、オルトリン酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウムなどの無機塩基およびトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンなどの有機塩基類などが例示される。

pH調整剤の添加量は、通常乳化重合媒体の 100 重量部に対し 0.05~2

重量部程度、好ましくは0.1～2重量部程度である。なお、pHの高い方が重合速度が速くなる傾向である。

また、乳化重合の開始温度は、重合開始剤の種類に応じて適宜最適値が選定されるが、通常は0～100℃、特に10～90℃程度が好ましく採用される。重合温度は20～120℃程度である。また反応圧力は適宜選定可能であるが、通常は0.1～10MPa、特に0.2～5MPa程度を採用するのが望ましい。

かかる製造方法において、単量体、水、乳化剤、重合開始剤などの添加物をそのまま一括仕込みして重合してもよいが、分散粒子の粒子径を小さくして分散液の安定性および塗膜の光沢などの諸物性を向上させる目的で、重合開始剤を添加する以前にホモジナイザーなどの攪拌機を用いて前乳化させ、その後に開始剤を添加して重合してもよい。また、単量体はその全量を一括して反応器に装入する方法、単量体の全量を連続して装入する方法、単量体全量を分割して装入する方法、単量体の一部を仕込んで先ず反応させた後、残りを分割してあるいは連続して装入する方法等種々の方法が採用できる。また、分割添加する場合、単量体組成は異なってもよい。

本発明のフッ素系共重合体は、予め重合しておいた該フッ素系共重合体の粒子の存在下に、該粒子と同じ単量体の組み合わせ、組成の単量体を乳化重合してもよい。予め共重合体粒子が水中に存在することで、ガス状の単量体が吸収されやすくなり、重合速度が向上する。また、その際に、予め重合しておいて当該フッ素系共重合体の粒子を希釈してから乳化重合を行うことにより、分散液の安定性をより向上させることができる。

この場合、重合時に予め仕込む該フッ素系共重合体の粒子100重量部に対して、単量体の混合物100～10,000重量部の割合で重合を行うことが望ましい。予め仕込む該フッ素系共重合体の粒子の割合が低すぎると重合速度の向上効果が小さく、また多すぎると一回の重合操作で得られる水性分散液の収量が少なくなり、経済的ではない。

また、単量体のガス吸収を更に改善するために、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノールなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコ

ール類などの親水性有機化合物を重合時に添加してもよい。この場合の添加量は、水性分散液の水に対して0.1～10重量%使用することが好ましい。更に好ましくは1～5重量%である。添加量がこれよりも少ないとガス吸収効果が小さく、また多すぎると揮発性の有機化合物の含有量が多くなって環境に悪影響を及ぼす。

また、上記のフッ素系共重合体が分散されている水性分散液中で、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(以下、(メタ)アクリル酸エステルとも記す。)の単量体を主成分とするラジカル重合性の単量体を乳化重合することもできる。

このようなフッ素系共重合体が分散されている水性分散液中の(メタ)アクリル酸エステルの単量体を主成分とするラジカル重合性の単量体の乳化重合は、該分散されているフッ素系共重合体に対する後反応、または、これをシード粒子とするいわゆるシード重合と称すべきものであり、乳化重合の過程で、(メタ)アクリル酸エステルの単量体を主成分とするラジカル重合性の単量体のフッ素系共重合体への侵入・膨潤等の何らかの相互作用が起きる結果、最終的なフッ素系共重合体の水性分散液においては、両分散液を個別に調製してから混合したものに比較して、よりフッ素系共重合体と(メタ)アクリル酸エステルの単量体を主成分とする共重合体が互いにより均一に分散したものが得られることが期待される。

このように、(メタ)アクリル酸エステルの単量体を主成分とするラジカル重合性の単量体をシード重合することにより、フッ素系共重合体の耐候性等の特性を保持したまま、機械的安定性、化学的的安定性、造膜性、顔料分散性、施工性をより向上させることができる。

ここで、(メタ)アクリル酸エステルとしては、アルキル基の単素数が1～18のものが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル等を挙げることができる。このうち、特に炭素数1～5

のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。

また、上記（メタ）アクリル酸エステルとともに、これと共に重合可能な他の単量体を、上記（メタ）アクリル酸エステルに対し50モル%以下、好ましくは30モル%以下の範囲で使用してもよい。

- 5 (メタ)アクリル酸エステルと共に重合可能な他の単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのアミド化合物；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルなどの水酸基含有単量体；(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有単量体；(メタ)アクリル酸 $\gamma$ -トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸 $\gamma$ -トリエトキシシランなどの加水分解性シリル基含有単量体などが挙げられる。

- 本発明の水性分散液中で（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする単量体を乳化重合する場合、フッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、炭素数1～18のアルキル基の（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性の単量体混合物5～200重量部を乳化重合するのが望ましい。（メタ）アクリル酸エステルとともに、これと共に重合可能な他の単量体を乳化重合する場合は、フッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、炭素数1～18のアルキル基の（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、カルボキシル基、加水分解性シリル基、エポキシ基および水酸基から選ばれる官能基を有するラジカル重合性の他の単量体との混合物5～200重量部を乳化重合するのが望ましい。したがって、上記いわゆるシード重合を採用する場合は、フッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、反応容器に5～200重量部の（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする単量体を仕込んで乳化重合を行わせることになる。

上記（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする単量体の乳化重合の条件は、上記したフッ素系共重合体に関する乳化重合の条件に準じて採用できる。

上記の方法により、フッ素系共重合体と（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする共重合体を含む水性分散液が得られるが、（メタ）アクリル酸エステルを

主成分とする共重合体の含有量は、フッ素系共重合体 100 重量部に対して、5 ~ 200 重量部、好ましくは 10 ~ 100 重量部、更に好ましくは 20 ~ 50 重量部である。当該フッ素系共重合体と（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする共重合体の複合化された粒子の融点の範囲は、好ましくは 40 ~ 150 °C であり、更に好ましくは 60 ~ 120 °C である。融点が低すぎると塗膜の硬度が不足し、融点が高すぎると加熱塗装時に充分な流動性が得られず塗膜の外観が損なわれる。

架橋可能な水性塗料用組成物を得る場合には、先ず、上記のフッ素系共重合体の水性分散液中で、フッ素系共重合体の粒子 100 重量部の存在下に、(j) 前述したアルキル基の炭素数が 1 ~ 18 の（メタ）アクリル酸エステル及び／又はこれと共に重合可能な他の単量体と (k) カルボニル基含有単量体からなるラジカル重合性の単量体との混合物 5 ~ 100 重量部を乳化重合せしめる。次いで、得られる水性分散液に少なくとも 2 個のヒドラジン残基を含有するヒドラジン誘導体を配合することにより水性塗料用組成物が得られる。

(k) カルボニル基含有単量体としては、アクリロレン、ジアセトンアクリルアミド、ホルミルスチロール、ビニルエチルケトンなどの 4 ~ 7 個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン、（メタ）アクリルオキシアルキルプロパナール、アセトニトリルアクリレート、ジアセトン（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートーアセチルアセテート、ブタンジオール 1, 4 - (メタ) アクリレートーアセチルアセテート等が挙げられる。中でも耐候性等から 2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートーアセチルアセテート、ブタンジオール 1, 4 - (メタ) アクリレートーアセチルアセテート、ビニルメチルケトンが好ましい。

上記の少なくとも 2 個のヒドラジン残基を含有するヒドラジン誘導体としては、例えばシュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどの炭素数 2 ~ 10 個のカルボン酸ジヒドラジド、また、エチレン-1, 2-ジヒドラジン、プロピレン-1, 3-ジヒドラジン、

ブチレンー1, 4-ジヒドラジンなどの炭素数2~4個のジヒドラジン等が挙げられ、中でも特にアジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドが好ましい。

ヒドラジン誘導体は、上記の水性塗料用組成物が乾燥により塗膜を形成する際に、共重合体中のカルボニル基と反応して架橋構造を形成する。共重合体中のカルボニル基とヒドラジン誘導体中のヒドラジノ基の割合は、カルボニル基1モルに対してヒドラジノ基0.5~1.2モルである。ヒドラジノ基が0.5よりも少ないと架橋反応が充分でなく、耐水性、耐溶剤性が不充分となる。逆に1.2モルよりも多いと反応に関与しない残存ヒドラジン誘導体が多すぎて耐水性が低下する。特に好ましい範囲は0.2~1.0モルである。

上記(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする共重合体、または、(j)(メタ)アクリル酸エステル及びこれと共に重合可能な他の単量体と(k)カルボニル基含有単量体からなるラジカル重合性の単量体との混合物5~100重量部を乳化重合して得られる共重合体は、フッ素系共重合体100重量部に対して、5~200重量部、好ましくは10~100重量部、更に好ましくは20~50重量部である。したがって、上記いわゆるシード重合を採用する場合は、フッ素系共重合体100重量部の存在下に、反応容器に5~200重量部の(メタ)アクリル酸を主成分とする単量体の混合物、または、(j)(メタ)アクリル酸エステル及びこれと共に重合可能な他の単量体と(k)カルボニル基含有単量体からなるラジカル重合性の単量体との混合物5~100重量部を仕込んで乳化重合を行わせることになる。これらの乳化重合の条件としては、上記したフッ素系共重合体に関する乳化重合の条件に準じて採用できる。

該フッ素系共重合体と、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする単量体混合物を乳化重合して得られる複合化された粒子、または、(j)(メタ)アクリル酸エステル及びこれと共に重合可能な他の単量体と(k)カルボニル基含有単量体からなるラジカル重合性の単量体との混合物5~100重量部を乳化重合して得られる複合化された粒子の融点の範囲は、40~150°Cであることが必要であり、更に好ましくは60~120°Cである。融点が低すぎると塗膜の硬度が不足し、融点が高すぎると加熱塗装時に充分な流動性が得られず塗膜の外観を損

なう。

また、上記複合化された粒子のガラス転移温度は $-20\sim+80^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは $0\sim70^{\circ}\text{C}$ である。ガラス転移温度が低すぎると塗膜にタックが生じてしまい、高すぎると塗膜の柔軟性が損なわれてしまう。

5 また、上記複合化された粒子の分子量の指標であるQ値は、 $0.1\sim10,000$ の範囲にあることが好ましい。より好ましくは $1\sim1,000$ であり、更に好ましくは $10\sim500$ である。

10 Q値が $0.1$ 以下であると、粒子の流動性が低下し、造膜性、塗膜の平滑性が低下する傾向にある。 $10,000$ よりも大きすぎると塗膜の機械的強度が損なわれる。

15 また、上記複合化された粒子の平均粒子径は、 $50\text{ nm}\sim300\text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。更に好ましくは $70\sim200\text{ nm}$ である。粒子径が $50\text{ nm}$ 未満であると、機械的安定性が低下し、また造膜性も低下する傾向にある。 $300\text{ nm}$ よりも大きすぎると沈降安定性、熱的安定性、機械的安定性、化学的安定性を損なう。ただし $10\text{ wt \%}$ 未満ならば範囲外の粒子径の粒子が混在しても構わない。

20 本発明においては、塗料化したときに、前記無機質基材、有機質基材への密着性、耐候性、耐薬品性、成膜性に加え、可撓性をさらに向上させる目的で、上記含フッ素共重合体の水性分散液に無機／有機珪素化合物を配合することができる。かかる無機珪素化合物としては、水ガラスと呼ばれる水溶性ケイ酸塩、水分散性コロイダルシリカなどが例示される。

水溶性ケイ酸塩としては、例えば式(I)：



(式中、Mはアルカリ金属または $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ もしくは $-\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$ であり、Xは $0.5\sim5$ )で表される水溶性ケイ酸塩が挙げられる。該水溶性ケイ酸塩は結晶水を有していても有していないても良い。

更に具体的に例示すると、式(I)なる水溶性ケイ酸塩の水溶液としては、周期表第IA族に属するアルカリ金属とケイ酸とからなるアルカリ金属ケイ酸塩

、第3級アンモニウムとケイ酸からなる第3級アンモニウムケイ酸塩、第4級アンモニウムとケイ酸からなる第4級アンモニウムケイ酸塩およびグアニジンとケイ酸とからなるグアニジンケイ酸塩などの水溶液が挙げられる。アルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸セシウムなどがあり、第3級アンモニウムケイ酸塩としてはケイ酸トリエタノールアミン、第4級アンモニウムケイ酸塩としてはケイ酸テトラメタノールアンモニウム、ケイ酸テトラエタノールアンモニウムなどが挙げられる。

またこれらの水溶性ケイ酸塩にカルシウム、マグネシウム、亜鉛、ジルコニウムなどのフッ化物の1種または2種以上を反応させて得られる変性水溶性ケイ酸塩、または前記水溶性ケイ酸塩に周期表第2A族に属する金属もしくは亜鉛、ジルコニウム、バナジウム、セシウムなどの酸化物もしくは水酸化物の1種または2種以上を反応させて得られる変性水溶性ケイ酸塩などの単独使用及び併用もできる。

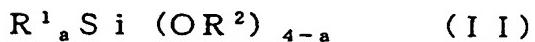
水溶性ケイ酸塩のうち、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウムなどのアルカリ金属ケイ酸塩が好ましく使用される。特にケイ酸リチウムにおいては、 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ のモル比が3.0～25.0、更に3.0～4.8のものが好ましく使用される。前記モル比が3.0より小さいと、得られる塗膜の耐水性が低下することがあり、25.0より大きいと塗料用組成物の調整時の作業性及び貯蔵安定性が低下することがある。ケイ酸ナトリウムにおいては、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ の重量比が1.5～4.0の範囲が好ましく、更に3.0～4.0の範囲が好ましい。前記モル比が1.5より小さいと、得られる塗膜の耐水性が低下することがあり、4.0より大きいと塗料用組成物の調整時の作業性及び貯蔵安定性が低下することがある。更に塗膜の透明性の点からケイ酸リチウムが好ましい。

コロイダルシリカとしては、たとえば水ガラスの脱ナトリウム（イオン交換法、酸分解法、解膠法）によって製造され、一次粒子径としては、4～150nmであり、好ましくは5～50nmで、このものは通常水性分散液として供給されており、それをそのまま使用できる。

前記コロイダルシリカは、水分散性の状態で酸性側、塩基性側のいずれかであっても用いることができ、酸性側コロイダルシリカとしては、たとえば商品名ス

ノーテックスー〇たはスノーテックスー〇L（日産化学工業（株）製）として市販されている非安定化シリカ（pH 2～4）が利用できる。一方、塩基性側のコロイダルシリカとしては、微量のアルカリ金属イオン、アルミニウムイオン、アンモニウムイオンまたはアミンの添加によって安定化したシリカ（pH 8.4～10）があり、たとえば商品名スノーテックス20、スノーテックスC、スノーテックスN（以上は日産化学工業（株）製）、商品名ルドックスHS-40、HS-30、LS、SM-30、TM、AS、AM（以上は米国、デュポン社製）、商品名ナルコーク（米国、ナルコケミカル社製）、商品名ミトン（米国、モンサントケミカル社製）などとして市販されているものをあげることができる。前記pHが6～8であるとコロイダルシリカの安定性だけでなく、塗料化したときの塗料の安定性が低下し、凝集、ゲル化の傾向がある。

また、有機珪素化合物としては、一般式（I I）：



（式中、R<sup>1</sup>は非加水分解性基または水素原子を示し、R<sup>2</sup>はアルキル基、アリール基、アルケニル基または水素原子を示し、aは0、1または2である）で示される単量体である。

前記一般式（I I）において非加水分解性基としては、たとえばメチル、エチル、プロピルなどのアルキル基、フェニル基、トリル基、メシチル基などのアリール基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、γ-クロロプロピル基などのハロアルキル基、γ-アミノプロピル基、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピル基などのアミノアルキル基、γ-グリシドキシプロピル基、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基などのエポキシアルキル基、γ-メルカプトアルキル基、γ-メタクリロイルオキシプロピル基などのメタクリロイルオキシアルキル基、γ-ヒドロキシプロピル基などのヒドロキシアルキル基などがあげられる。これらの置換基の中で好ましいものは、置換基の炭素数が多いと反応性が低下するという点から、炭素数8以下、さらに好ましくは炭素数4以下のアルキル基およびそれに置換基の付加したアミノアルキル基、エポキシアルキル基、メタクリロイルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基およびアリール基の一種であるフェニル基、炭素数2～3のアルケニル基である。また、R<sup>2</sup>のアルキル

基、アリール基、アルケニル基に関しても前記R'1と同様であるが、とくに好ましいものは、置換基の炭素数が多いと反応性が低下するという点から、炭素数4以下のアルキル基である。

前記一般式(I I)の具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシランなどがあげられるが、反応性、成膜性、可撓性などの点からメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどが好ましい。

本発明の水性塗料用組成物中のフッ素系共重合体と無機／有機珪素化合物との比率は、フッ素系共重合体100重量部に対して、無機／有機珪素化合物0.1～100重量部である。より好ましくは1～50重量部の範囲である。無機／有機珪素化合物の比率が0.1より小さいと得られる塗膜の表面の非汚染付着性が不十分になることがあり、100を超えると塗膜形成時あるいは時間の経過とともに可撓性の不足から塗膜にクラックなどの欠陥が生じやすくなる。

本発明の水性分散液は、そのままで水性塗料として使用可能であるが、必要に応じて着色剤、可塑剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、消泡剤、顔料分散剤、増粘剤、ハジキ防止剤、皮バリ防止剤、硬化剤など通常水性塗料に添加される添加剂を混合してもよい。更に、アルミニウムペースト等のメタリック顔料を使用してもよい。着色剤としては、染料、有機顔料、無機顔料などが例示される。可塑剤としては、従来公知のもの、例えばジオクチルフタレートなどの低分子量可塑剤、ビニル重合体可塑剤、ポリエステル系可塑剤などの高分子量可塑剤などが挙げられる。造膜助剤としては、ジプロピレングリコール-n-ブチルエーテル、

- エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールモノエーテルや有機酸エステル等が使用される。また、硬化剤としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート三量体などのブロックイソシアネート、メチル化メラミン、  
5 メチロール化メラミン等のメラミン樹脂、等が使用される。

また、水性分散液の安定性を向上させるためにpH調整剤を添加してもよい。

以下に合成例、実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、かかる実施例などにより本発明は何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例中の部数はとくに断りのない限り重量部を示すものである。

10 (合成例1)

内容積2.5Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、イオン交換水1,100g、フッ素系のアニオン性乳化剤(F C - 143:住友3M社製)4.75g、ノニオン性乳化剤(N-1110:日本乳化剤社製)2.2gおよびt-ブタノール46.6gを仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して空気を除去した。次に、テトラフルオロエチレン72g、プロピレン1.1g、エチレン1.4gをオートクレーブ中に導入した。

オートクレーブ内の温度が70℃に達した時点で圧力13.4kg/cm<sup>2</sup>Gを示した。その後、過硫酸アンモニウムの25%水溶液2ccを添加し、反応を開始させた。圧力の低下に伴い加圧して圧力を維持しつつ、テトラフルオロエチレン50モル%、エチレン25モル%、プロピレン25モル%の混合ガス430.5gを連続的に加え重合反応を続行させた。

なお、反応進行中、過硫酸アンモニウム25%水溶液30ccを連続的に加えた。8時間後、混合ガスの供給を停止し、オートクレーブを水冷して室温に達した後、未反応モノマーをバージし、オートクレーブを開放して、固体分濃度28.4重量%の水性分散液を得た。粒子径は79nmであった。

得られた水性分散液に20%の塩化アンモニウム水溶液を加えて凝集させ、ガラスフィルターで濾過し、4mmHgの減圧下で5時間かけて水分を除去した後、衝撃式ハンマーミルで粉碎し、フッ素系共重合体の粉末を得た。この共重合体は、<sup>13</sup>C-NMRによる組成分析の結果は、テトラフルオロエチレンに基づく重合單

位 5.2 モル%、エチレンに基づく重合単位 2.0 モル%、プロピレンに基づく重合単位 2.8 モル%であった。また融点は 9.6. 2 ℃、ガラス転移温度は 1.6. 7 ℃、1.40 ℃における Q 値は 6.67 であった。

(合成例 2)

5 内容積 1.3 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブにイオン交換水 6.7  
5 g、アニオン性乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム：日光ケミカル社製）6.8  
g、ノニオン性乳化剤（N-1120；日本乳化剤製）2.0.3 部および t-ブ  
タノール 3.3 g を仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返  
して空気を除去した。次に、テトラフルオロエチレン 9.0 g、プロピレン 4.7  
10 g、エチレン 3.2 g をオートクレーブ中に導入した。

オートクレーブ内の温度が 6.5 ℃ に達した時点で圧力 2.68 MPa を示した。  
その後、過硫酸アンモニウムの 2.0 % 水溶液 5.8 cc を添加し、反応を開始  
させた。圧力の低下に伴い加圧して圧力を維持しつつ、テトラフルオロエチレン  
15 5.6 モル%、プロピレン 3.2 モル%、エチレン 1.2 モル% の混合ガス 4.30 g を  
連続的に加え反応を続行させた。

なお、反応進行中、過硫酸アンモニウム 2.0 % 水溶液 1.2 cc を連続的に加え  
た。8 時間後、混合ガスの供給を停止しオートクレーブを水冷して室温に達した  
後、未反応モノマーをバージし、オートクレーブを開放して固形分濃度 3.9.4  
% の水性分散液を得た。粒子径は 8.2 nm であった。

20 得られた水性分散液を遠心分離器にかけて沈降させ、ポリマーをガラスフィル  
ターで濾過し、4 mmHg の減圧下で 5 時間かけて水分を除去した後、衝撃式ハ  
ンマーミルで粉碎し、フッ素系共重合体の粉末を得た。この共重合体の <sup>13</sup>C-N  
MR による組成分析の結果は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位 5.2 モ  
ル%、プロピレンに基づく重合単位 3.8 モル%、エチレンに基づく重合単位 1.0  
25 モル% であった。融点は 4.9. 2 ℃、ガラス転移温度 6.7 ℃ であった。また Q  
値は 8.30 であった。

(合成例 3)

内容積 2.5 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、イオン交換水 1.  
010 g、炭酸カリウム (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 2.2 g、ノニオン性乳化剤 (N-1110) ;

日本乳化剤社製) 32. 2 g、アニオン性乳化剤(ラウリル硫酸ナトリウム) 1. 1 g、t-ブタノール 46. 6 g、EOVE-1 を 19. 8 g 仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して空気を除去した。次に、テトラフルオロエチレン 188 g、エチレン 8 g、プロピレン 3. 8 g、イソブチレン 5. 1 g をオートクレーブ中に導入した。

オートクレーブ内の温度が 70 °C に達した時点で圧力 15. 4 kg/cm<sup>2</sup> G を示した。その後、過硫酸アンモニウムの 25 % 水溶液 2 cc を添加し、反応を開始させた。圧力の低下に伴い加圧して圧力を維持しつつ、テトラフルオロエチレン 50 モル%、エチレン 30 モル%、プロピレン 10 モル%、イソブチレン 10 モル% の混合ガス 530 g を連続的に加え反応を続行させた。

なお、反応進行中、過硫酸アンモニウム 25 % 水溶液 30 cc を連続的に加えた。10 時間後、混合ガスの供給を停止しオートクレーブを水冷して室温に達した後、未反応モノマーをバージし、オートクレーブを開放して、固体分濃度 34. 5 重量% の水性分散液を得た。粒子径は 76 nm であった。得られた水性分散液を遠心分離器にかけて沈降させ、ガラスフィルターで濾過し、4 mmHg の減圧下で 5 時間かけて水分を除去した後、衝撃式ハンマーミルで粉碎し、フッ素系共重合体の粉末を得た。この共重合体は <sup>13</sup>C-NMR による組成分析の結果はテトラフルオロエチレンに基づく重合単位 54 モル%、エチレンに基づく重合単位 20 モル%、プロピレンに基づく重合単位 16 モル%、イソブチレンに基づく重合単位 9. 5 % であった。また融点は 102. 3 °C、ガラス転移温度は 42. 4 °C、140 °C における Q 値は 1. 3 であった。

#### (合成例 4)

内容積 1. 3 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブにイオン交換水 810 g、フッ素系のアニオン性乳化剤 (FC-143 : 住友 3M 社製) 8. 1 g、ノニオン性乳化剤 (N-1120 ; 日本乳化剤社製) 2. 4 g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (以下 HBVE と称する) 14. 3 g、EOVE-1 を 16. 2 g および t-ブタノール 40 g を仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して空気を除去した。次に、テトラフルオロエチレン 80 g、プロピレン 2. 1 g、エチレン 3. 3 g をオートクレーブ中に導入した。

オートクレーブ内の温度が65℃に達した時点で圧力2.34 MPaを示した。その後、過硫酸アンモニウムの20%水溶液6ccを添加し、反応を開始させた。圧力の低下に伴い加圧して圧力を維持しつつ、テトラフルオロエチレン53モル%、プロピレン27モル%、エチレン20モル%の混合ガス430gを連続的に加え反応を続行させた。

なお、反応進行中、過硫酸アンモニウム20%水溶液12ccを連続的に加えた。18時間後、混合ガスの供給を停止しオートクレーブを水冷して室温に達した後、未反応モノマーをバージし、オートクレーブを開放して固体分濃度37.1%の水性分散液を得た。粒子径は116nmであった。

得られた水性分散液を遠心分離器にかけて沈降させ、ポリマーをガラスフィルターで濾過し、4mmHgの減圧下で5時間かけて水分を除去した後、衝撃式ハンマーミルで粉碎し、フッ素系共重合体の粉末を得た。この共重合体の<sup>13</sup>C-NMRによる組成分析の結果は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位53モル%、プロピレンに基づく重合単位27モル%、エチレンに基づく重合単位17.5モル%、HBVE2モル%、EOVE-1が0.5モル%であった。融点は89.8℃、ガラス転移温度は16.6℃であった。また140℃におけるQ値は25であった。

#### (合成例5)

内容積1.3Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、合成例2で得られたフッ素系共重合体の水性分散液90部、イオン交換水616部、炭酸カリウム(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)3.4部、ノニオン性乳化剤(N-1120;日本乳化剤製)20.4部、アニオン性乳化剤(ラウリル硫酸ナトリウム)6.8部、t-ブタノール33gを仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して空気を除去した。次に、テトラフルオロエチレン83g、プロピレン4.4g、エチレン2.9gをオートクレーブ中に導入した。

オートクレーブ内の温度が65℃に達した時点で圧力2.62 MPaを示した。その後、過硫酸アンモニウムの15%水溶液2ccを添加し、反応を開始させた。圧力の低下に伴い圧力を維持しつつ、テトラフルオロエチレン52モル%、プロピレン38モル%、エチレン10モル%の混合ガス410gを連続的に加え反応

を続行させた。

なお、反応進行中、過硫酸アンモニウム 15% 水溶液 30cc を連続的に加えた。18時間後、混合ガスの供給を停止しオートクレーブを水冷して室温に達した後、未反応モノマーをバージし、オートクレーブを開放して濃度 34.5% のエマルションを得た。粒子径は 106 nm であった。得られたエマルションを遠心分離器にかけて沈降させ、ポリマーをガラスフィルターで濾過し、4 mmHg の減圧下で 5 時間かけて水分を除去した後、衝撃式ハンマーミルで粉碎し、フッ素系共重合体の粉末を得た。この共重合体の  $^{13}\text{C}$ -NMR による組成分析の結果は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位 52 モル%、プロピレンに基づく重合単位 38 モル%、エチレンに基づく重合単位 10 モル% であった。この共重合体の融点は 52.3°C、ガラス転移温度は 6.8°C であった。また Q 値は 580 であった。

(合成例 6)

乳化重合に用いるモノマー組成を表 1 に示すように変更しそれ以外は合成例 1～5 に記載の方法に準じてフッ素系共重合体の水性分散液を得た。

(合成例 7)

温度計、攪拌機、還流、冷却器を備えた内容量 200 mL のガラス製フラスコにモノマー組成が表 2 に示す割合である以外は例 1 と同様の方法で乳化重合して得られた水性分散液 70 g を仕込み（分散液中のフッ素系共重合体量は 20 g であった。）80°C になるまで加温した。80°C に達した時点でメタクリル酸メチル 10 g、メタクリル酸イソブチル 1.2 g、ノニオン性乳化剤（N-1110；日本乳化剤製）0.04 g、アニオン性乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム）0.02 g を 1 重量% 水溶液で乳化した水性分散液を 1 時間かけて滴下した。その後、過硫酸アンモニウムの 2 重量% 水溶液 1 mL を添加し反応を開始させた。反応時間 3 時間後にフラスコ内温度を 90°C に上げ更に 1 時間反応させて重合を完結させ、フッ素樹脂とメタクリル酸エステル重合体が 2 : 1 (重量比) で、固体分濃度 40.8 重量% の水性分散液を得た。結果を表 2 に示す。

(合成例 8～26)

乳化重合に用いるモノマー組成を表 2～5 に示すように変更しそれ以外は合

成例 1～6 に記載の方法に準じて含フッ素水性分散液を得た。

表 1

単量体 (モル%)		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
a	テトラフルオロエチレン	90/52	80/52	78.8/54	80/53	80/52	80/51
b	フッビレン	3.5/28	10/38	3.8/16	5/27	10/38	5.0/21
c	エチレン	6.5/20	10/10	12.0/20	12/17.5	10/10	8.5/16
d	イソブチレン			3.8/9.5		9.5/18	6.5/11.5
e	HBVE				12.3/2		
f	EOVE-1			1.6/0.5	3.1/0.5		
g	EOVE-2						0.5/0.5
融点 (℃)		96.2	49.2	102.3	89.8	52.3	49.2
ガラス転移温度 (℃)		16.7	6.7	42.4	16.6	6.8	6.7
Q 値		6.67	830	1.3	25	580	250
粒子径 (nm)		79	82	76	116	106	112

表2

単量体(モル%)		例7	例8	例9	例10	例11	例12
a	テトラフルオロエチレン	90/52	80/52	80/54	83/53	80/53	80/51
b	アーピレン	3.5/28	10/38	3.9/16	5/27	2.0/8.2	5.0/21
c	エチレン	6.5/20	10/10	12.2/20	12/20	8.5/19	8.5/16
d	イソフチレン			3.9/9.5		9.5/18	6.5/11.5
e	HBVE					2/1.8	
f	EOVE-1			0.5/0.5			
g	EOVE-2						0.5/0.5
融点(℃)		96.2	49.2	102.3	89.8	118.0	49.2
ガラス転移温度(℃)		16.7	6.7	42.4	16.6	53.3	6.7
Q値		25	1.2	650	480	105	0.9
粒子径(nm)		78	69	92	103	112	101
アクリル 単量体(wt%)	メタクリル酸メチル	90	90	90	90	90	
	メタクリル酸イソフチル	10	10	10	10	10	
	メタクリル酸1-ブチル						100
複合化された融点(℃)		73	52	80	64.3	97.8	—
複合化されたガラス転移温度(℃)		34	26	62.3	23.4	65.8	13.4
複合化されたQ値		150	68	2300	1200	890	3.5
複合化された粒子径(nm)		98	87	112	123	135	120

表 3

単量体 (モル%)		例 1 3	例 1 4	例 1 5
a	テトラフルオロエチレン	90/52	80/52	80/54
b	フロビレン	3.5/28	10/38	3.9/16
c	エチレン	6.5/20	10/10	12.2/20
d	イソブチレン			3.9/9.5
e	HBVE			
f	E0VE-1			0.5/0.5
g	E0VE-2			
融点 (℃)		96.2	49.2	102.3
ガラス転移温度 (℃)		16.7	6.7	60.2
Q 値		12	4.2	1028
粒子径 (nm)		96	89	160
アクリル	メタクリル酸メチル			90
	メタクリル酸イソブチル	95	90	5
	メタクリル酸	5		
	メタクリル酸 2-ヒトキシエチル		10	
	メタクリル酸 ジ-トリメトキシシラン			5
複合化された融点 (℃)		—	49.2	102.3
複合化されたガラス転移温度 (℃)		19.2	16.7	42.2
複合化されたQ 値		239	494	1670
複合化された粒子径 (nm)		118	125	186

表 4

単量体 (モル%)		例 1 6	例 1 7	例 1 8	例 1 9	例 2 0	例 2 1
a	テトラフルオロエチレン	90/52	80/52	80/54	83/53	80/53	80/51
b	アロビレン	3.5/28	10/38	3.9/16	5/27	2.0/8.2	5.0/21
c	エチレン	6.5/20	10/10	12.2/20	12/20	8.5/19	8.5/16
d	イソブチレン			3.9/9.5		9.5/18	6.5/11.5
e	HBEVE					2/1.8	
f	EVOVE-1			0.5/0.5			
g	EVOVE-2						0.5/0.5
融点 (°C)		96.2	49.2	102.3	89.8	118.0	49.2
ガラス転移温度 (°C)		16.7	6.7	42.4	16.6	53.3	6.7
Q 値		25	1.2	650	480	105	0.9
粒子径 (nm)		78	69	92	103	112	101
アクリル 単量体 (wt%)	メタクリル酸メチル			80	90	90	
	メタクリル酸イソブチル		90	10			
	メタクリル酸イーブチル	90					90
	ジアセトンアクリルアミド	10		10	10	10	
	ヒニルメチルケトン		10				10
複合化された融点 (°C)		76	53	83	60	90	49
複合化されたガラス転移温度 (°C)		23	12	68	23	48	8.6
複合化されたQ 値		450	140	3400	1830	850	3.4
複合化された粒子径 (nm)		96	98	105	112	135	122

表 5

単量体 (モル%)		例 2 2	例 2 3	例 2 4	例 2 5	例 2 6
a	テトラフルオロエチレン	90/52	80/52	80/54	80/52	80/51
b	ブロピレン	3. 5/28	10/38	3. 9/16	10/38	
c	エチレン	6. 5/20	10/10	12. 2/20	10/10	20/49
d	イソブリューチレン			3. 9/9. 5		
e	HVE					
f	EOVE-1			0. 5/0. 5		
g	EOVE-2					
融点 (℃)		96. 2	49. 2	102. 3	49. 2	270
ガラス転移温度 (℃)		16. 7	6. 7	42. 4	6. 7	—
Q 値		25	1. 2	650	1. 2	—
粒子径 (nm)		78	69	92	69	260
アクリル 単量体 (wt%)	メタクリル酸メチル			85	90	
	メタクリル酸イソブリューチル	90	80	5	10	
	ジアセトンアクリルアミド	5		5		
	ヒニルメチルケトン		10			
	メタクリル酸	5				
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル		10			
	メタクリル酸アートリメトキシシラン			5		
複合化された融点 (℃)		88	56	97	52	—
複合化されたガラス転移温度 (℃)		23	12	66	18	—
複合化されたQ 値		390	8. 5	830	33	—
複合化された粒子径 (nm)		98	87	108	96	—

表 1 ~ 表 5 における略号は次の通りである。

E O V E - 1 :  $\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (平均分子量 520) ,

E O V E - 2 :  $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2-\text{cyclo-C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

(平均分子量 830)

HBVE : 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル。

なお、融点およびガラス転移温度は、走査型示差熱量計（DSC）により試料を10°C／分で昇温したときの発熱ピークを求め、その時の温度を融点及びガラス転移温度とすることにより決めた。融点のピークの分布が広い場合には下に凸となっている部分の最も低い点を融点とした。

また、a, b, c, d, e, fの組成において、例えばテトラフルオロエチレンの組成が「90／52」とあるのは、分子の「90」が、供給原料モノマー中の組成が90モル%であることを表し、分母の「52」は、共重合体中のテトラフルオロエチレンに基づく重合単位が52モル%であることを示す。

10 (実施例1～15、比較例1)

上記により得られたフッ素系共重合体（合成例1～15、26）の水性分散液71部、造膜助剤5.4部、増粘剤0.3部、分散剤0.8部、消泡剤0.6部、イオン交換水10.3部を用いてクリア一塗料配合を行った。なお、造膜助剤はCs-12（チツソ社製）、増粘剤はレオビスCR（ヘキスト合成社製）、分散剤はノスコスパース44-C（サンノプロコ社製）、消泡剤はFSアンチフォーム90（ダウコーニング社製）である。

これらの塗料をアルミ板上に、乾燥膜厚40μmとなるようにエアスプレーで塗布し、80°Cで30分間乾燥し試験片を得た。なお、例26の水性分散液を用いた場合には造膜せず試験片は得られなかった。これらの試験片について耐候性、耐水性および耐汚染性の試験を行った。

耐候性評価：Qパネル社製蛍光紫外線耐候性試験機を用いるQUV試験3,000時間後に著しく光沢が低下したものを×、光沢の低下があまりみられないものを○とした。

耐水性評価：60°Cの温水に1週間浸漬後、塗膜のふくれや剥離の有無で判定した。

結果を表6に示した。

表6

	番号	合成例	造膜性	耐候性	耐水性
実施例	1	1	○	○	○
	2	2	○	○	○
	3	3	○	○	○
	4	4	○	○	○
	5	5	○	○	○
	6	6	○	○	○
	7	7	○	○	○
	8	8	○	○	○
	9	9	○	○	○
	10	10	○	○	○
	11	11	○	○	○
	12	12	○	○	○
	13	13	○	○	○
	14	14	○	○	○
	15	15	○	○	○
比較例	1	26	×	—	—

(実施例16～18)

- 合成例1～3のフッ素系共重合体の水性分散液71部、ケイ酸リチウム(SiO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>Oモル比4.5:リチウムシリケート4.5、日産化学社製)3.5部、造膜助剤5.4部、増粘剤0.3部、分散剤0.8部、消泡剤0.6部、イオン交換水10.3部を表7に示す量用いてクリア一塗料配合を行った。なお、造膜助剤はCs-12(チッソ社製)、増粘剤はレオビスCR(ヘキスト合成社製)、分散剤はノスコスパース44-C(サンノプロコ社製)、消泡剤はFSアンチフォーム90(ダウコーニング社製)である。

## (実施例 19～21)

合成例 4～6 のフッ素系共重合体の水性分散液 71 部、コロイダルシリカ（スノーテックス C-20：日産化学社製）3.5 部、造膜助剤 5.4 部、増粘剤 0.3 部、分散剤 0.8 部、消泡剤 0.6 部、イオン交換水 10.3 部を表 7 に示す量用いてクリア一塗料配合を行った。なお、造膜助剤は CS-12（チッソ社製）、増粘剤はレオビス CR（ヘキスト合成社製）、分散剤はノスコスパース 44-C（サンノプロコ社製）、消泡剤は FS アンチフォーム 90（ダウコーニング社製）である。

## (実施例 22～24)

合成例 7～9 のフッ素系共重合体の水性分散液 71 部、エチルシリケート（エチルシリケート 40：コルコート社製）7 部、造膜助剤 5.4 部、増粘剤 0.3 部、分散剤 0.8 部、消泡剤 0.6 部、イオン交換水 10.3 部を表 7、8 に示す量用いてクリア一塗料配合を行った。なお、造膜助剤は CS-12（チッソ社製）、増粘剤はレオビス CR（ヘキスト合成社製）、分散剤はノスコスパース 44-C（サンノプロコ社製）、消泡剤は FS アンチフォーム 90（ダウコーニング社製）である。

## (比較例 2)

合成例 26 のフッ素系共重合体の水性分散液 71 部、エチルシリケート（エチルシリケート 40：コルコート社製）7 部、造膜助剤 5.4 部、増粘剤 0.3 部、分散剤 0.8 部、消泡剤 0.6 部、イオン交換水 10.3 部を表 8 に示す量用いてクリア一塗料配合を行った。なお、造膜助剤は CS-12（チッソ社製）、増粘剤はレオビス CR（ヘキスト合成社製）、分散剤はノスコスパース 44-C（サンノプロコ社製）、消泡剤は FS アンチフォーム 90（ダウコーニング社製）である。

## (比較例 3)

合成例 1 のフッ素系共重合体の水性分散液 71 部、造膜助剤 5.4 部、増粘剤 0.3 部、分散剤 0.8 部、消泡剤 0.6 部、イオン交換水 10.3 部を表 8 に示す量用いてクリア一塗料配合を行った。なお、造膜助剤は CS-12（チッソ社製）、増粘剤はレオビス CR（ヘキスト合成社製）、分散剤はノスコスパース

44-C (サンノプロ社製)、消泡剤はFSアンチフォーム90 (ダウコーニング社製)である。

表 7

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7
フッ素系分散液	71	66	68	70	71	68	71
ケイ酸リチウム	3.5	3.5	3.5	-	-	-	-
コロイダルシリカ	-	-		3.5	3.5	3.5	-
エチルシリケート	-	-	-	-		-	7
造膜助剤	7	7	7	7	7	7	7
増粘剤	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
分散剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
消泡剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
イオン交換水	10.3	15.4	13.3	11.8	10.8	13.3	10.8

表 8

	実施例23	実施例24	比較例2	比較例3
	合成例8	合成例9	合成例26	合成例1
フッ素系分散液	71	66	68	71
ケイ酸リチウム	-	-	-	-
コロイダルシリカ	-	-	3.5	-
エチルシリケート	7	7	-	-
造膜助剤	7	7	7	7
増粘剤	5.4	5.4	5.4	5.4
分散剤	0.3	0.3	0.3	0.3
消泡剤	0.8	0.8	0.8	0.8
イオン交換水	10.3	15.4	13.3	10.8

これらの塗料をアルミ板上に、乾燥膜厚 $40\ \mu\text{m}$ となるようにエアスプレーで塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で30分間乾燥し試験片を得た。なお、比較例2の水性分散液を用いた場合には造膜せず試験片は得られなかった。これらの試験片について耐候性、耐水性および耐汚染性の試験を行った。

5 耐汚染性：屋外で南面 $45^\circ$ で1年間暴露を行い、保存板と水ぶき後の色差が2以下のものは○、2～5のものを△、5をこえるものを×とした。

密着性：J I S K 5400に基づき、テープ剥離試験を行った。

結果を表9に示した。

表9

	番号	水性分散液	造膜性	耐候性	耐水性	汚染性	密着性
実施例	16	合成例1	○	○	○	○	100/100
	17	合成例2	○	○	○	○	100/100
	18	合成例3	○	○	○	○	100/100
	19	合成例4	○	○	○	○	100/100
	20	合成例5	○	○	○	○	100/100
	21	合成例6	○	○	○	○	100/100
	22	合成例7	○	○	○	○	100/100
	23	合成例8	○	○	○	○	100/100
	24	合成例9	○	○	○	○	100/100
比較例	2	合成例26	×	—	—	—	—
	3	合成例1	○	○	○	△	80/100

10 (実施例25)

合成例16のフッ素系共重合体の水性分散液71部、エチルシリケート（エチルシリケート40：コルコート社製）7部、造膜助剤5.4部、増粘剤0.3部、分散剤0.8部、消泡剤0.6部、アジピン酸ジヒドラジド0.6部、イオン交換水10.3部を表2に示す量用いてクリアー塗料配合を行った。なお、造膜助剤はCs-12（チッソ社製）、増粘剤はレオビスCR（ヘキスト合成社製）、分散剤はノスコスパース44-C（サンノプロコ社製）、消泡剤はFSアンチフォ

15

ーム90（ダウコーニング社製）である。

（実施例26～33、比較例4～5）

配合する割合を表10、11のように変更する以外は実施例25と同様にして配合して含フッ素水性塗料組成物を得た。

5 表10

	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
	合成例16	合成例17	合成例18	合成例19	合成例20	合成例21	合成例22
フッ素系分散液	71	66	68	70	71	68	71
造膜助剤	7	7	7	7	7	7	7
増粘剤	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
分散剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
消泡剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
コロイドシリカ	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5		
エチルシリケート40						7	7
アジビン酸ジヒドラジド	0.6	0.6	0.6			0.6	0.6
イソフタル酸ジヒドラジド				0.6	0.6		
イオン交換水	10.8	15.4	13.3	11.8	10.8	13.3	10.8

表 1 1

	実施例32	実施例33	比較例 4	比較例 5
	合成例23	合成例24	合成例25	合成例16
フッ素系分散液	71	66	68	70
造膜助剤	7	7	7	7
増粘剤	5.4	5.4	5.4	5.4
分散剤	0.3	0.3	0.3	0.3
消泡剤	0.8	0.8	0.8	0.8
コロイドシリカ			3.5	3.5
エチルシリケート40	7	7		
アシピング酸ジヒドラジド	0.6	0.6		0.6
イソフタル酸ジヒドラジド				
イオン交換水	10.8	15.4	13.3	11.8

これらの塗料をアルミ板上に、乾燥膜厚40μmとなるようにエアスプレーで塗布し、80℃で30分間乾燥し試験片を得た。これらの試験片について耐候性、耐水性、耐溶剤性および耐汚染性の試験を行った。

結果を表12に示した。

5

表12

	番号	水性分散液	耐候性	耐水性	耐溶剤性	汚染性	密着性
実施例	1	合成例1	○	○	○	○	100/100
	2	合成例2	○	○	○	○	100/100
	3	合成例3	○	○	○	○	100/100
	4	合成例4	○	○	○	○	100/100
	5	合成例5	○	○	○	○	100/100
	6	合成例6	○	○	○	○	100/100
	7	合成例7	○	○	○	○	100/100
	8	合成例8	○	○	○	○	100/100
	9	合成例9	○	○	○	○	100/100
比較例	1	合成例10	○	×	×	○	80/100
	2	合成例1	○	×	×	×	80/100

本発明のフッ素系共重合体の水性分散液は、耐候性、耐汚染性、耐水性、耐溶剤性、密着性の優れた塗膜を与えるものであり、耐候性水性塗料原料として極めて有用である。

また本発明の水性分散液を用いた水性塗料は、基本的に有機溶剤を使用しない安定な水性分散液をベースとするものであるから、溶剤規制などの制限を受けることなく、幅広い用途に適用が可能である。例えば、ガラス、金属、セメントなど外装用無機建材の耐候性塗装などに特に有用である。

### 請求の範囲

1. (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、および (b) プロピレンに基づく重合単位、更に (c) エチレンに基づく重合単位および／または (d) ブチレンに基づく重合単位からなる共重合体であって、その融点が40～150℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。  
5
2. 請求項1に記載のフッ素系共重合体であって、そのガラス転移温度が-20℃～+80℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液
- 10 3. 請求項1に記載のフッ素系共重合体であって、その分子量の指標であるQ値が0.1～10000の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。  
ただし、Q値は、フローテスターを用いてフッ素系共重合体を内径1.1.3mmのシリンダーに充填し、140℃で7kg荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのノズルより押し出し、その際の単位時間内に押し出される容量( $\text{mm}^3/\text{秒}$ )で定義される値である。  
15
4. 請求項1に記載のフッ素系共重合体であって、そのフッ素原子の含有量が20～65重量%の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。
- 20 5. 請求項1に記載のフッ素系共重合体であって、その粒子径が50nm～300nmの範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。
- 25 6. 請求項1～5のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、該粒子と同じ単量体の組み合わせの混合物100～10,000重量部を乳化重合して得られる水性分散液。
7. 請求項1～6のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、炭素数1～18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性の単量体混合物5～200重量部を乳化重合して得られる複合粒子が水に分散していることを特徴とする水性分散液

8. 請求項 1～6 のいずれかに記載のフッ素系共重合体の水性分散液に、フッ素系共重合体の固形分 100 重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固形分 0.1～100 重量部が配合されている水性塗料用組成物。
- 5 9. 請求項 7 に記載の水性分散液に、複合粒子の固形分 100 重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固形分 0.1～100 重量部が配合されている水性塗料用組成物。
10. 請求項 7 に記載の水性分散液に、少なくとも 2 個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。
- 10 11. (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b) プロピレンに基づく重合単位、(c) エチレンに基づく重合単位および／または (d) ブチレンに基づく重合単位、および (e) ピニルエステル、ピニルエーテル、イソプロペニルエーテル、アリルエーテルから選ばれる少なくとも一つに基づく重合単位を含む共重合体であって、その融点が 40～150℃ の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。
- 15 12. 請求項 11 に記載のフッ素系共重合体であって、そのガラス転移温度が -20℃～+80℃ の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液
13. 請求項 11 に記載のフッ素系共重合体であって、その分子量の指標である Q 値が 0.1～10,000 の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。
- 20 ただし、Q 値は、フローテスターを用いてフッ素系共重合体を内径 1.1.3 m m のシリンダーに充填し、140℃ で 7 kg 荷重下に内径 2.1 mm、長さ 8 m m のノズルより押し出し、その際の単位時間内に押し出される容量 (mm<sup>3</sup>/秒) で定義される値である。
- 25 14. 請求項 11 に記載のフッ素系共重合体であって、その粒子径が 50 nm ～300 nm の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

15. 請求項11に記載のフッ素系共重合体であって、そのフッ素原子の含有量が20～65重量%の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

16. 請求項11～15のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、該粒子と同じ単量体の組み合わせの混合物100～10,000重量部を乳化重合して得られる水性分散液。

17. 請求項11～16のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、炭素数1～18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性の単量体混合物5～200重量部を乳化重合して得られる複合粒子が水に分散していることを特徴とする水性分散液。

18. 請求項11～16のいずれかに記載のフッ素系共重合体の水性分散液に、フッ素系共重合体の固形分100重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固形分0.1～100重量部が配合されている水性塗料用組成物。

19. 請求項17に記載の水性分散液に、複合粒子の固形分100重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固形分0.1～100重量部が配合されている水性塗料用組成物。

20. 請求項17に記載の水性分散液に、少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。

21. (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b) プロピレンに基づく重合単位、(c) エチレンに基づく重合単位および／または(d) ブチレンに基づく重合単位、および(f) 一般式： $X-Y-Z$  (ここでXはラジカル重合性不飽和基、Yは疎水性の2価の連結基、Zは親水性基)で表される親水性マクロモノマーに基づく重合単位からなる共重合体であって、その融点が40～150℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散していることを特徴とする水性分散液。

22. 請求項21に記載のフッ素系共重合体であって、そのガラス転移温度が-20℃～+80℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散していることを特徴とする水性分散液

23. 請求項21に記載のフッ素系共重合体であって、その分子量の指標であるQ値が0.1～10,000の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散していることを特徴とする水性分散液。

ただし、Q値は、フローテスターを用いてフッ素系共重合体を内径11.3mmのシリンダーに充填し、140℃で7kg荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのノズルより押し出し、その際の単位時間内に押し出される容量( $\text{mm}^3/\text{秒}$ )で定義される値である。

24. 請求項21に記載のフッ素系共重合体であって、その粒子径が50nm～300nmの範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

25. 請求項21に記載のフッ素系共重合体であって、そのフッ素原子の含有量が20～65重量%の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

26. 請求項21～25のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、該粒子と同じ单量体の組み合わせの混合物100～10,000重量部を乳化重合して得られる水性分散液。

27. 請求項21～26のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、炭素数1～18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性の单量体混合物5～200重量部を乳化重合して得られる複合粒子が水に分散していることを特徴とする水性分散液。

28. 請求項21～26のいずれかに記載のフッ素系共重合体の水性分散液に、フッ素系共重合体の固形分100重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固形分0.1～100重量部が配合されている水性塗料用組成物。

29. 請求項27に記載の水性分散液に、複合粒子の固形分100重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固形分0.1～100重量部が配合されている水性塗料用組成物。

30. 請求項27に記載の水性分散液に、少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。

31. (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b) プロピレンに基づく重合単位、(c) エチレンに基づく重合単位および／または(d) ブチレンに基づく重合単位、(e) ビニルエステル、ビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、アリルエーテルから選ばれる少なくとも一つの重合単位、および(f) 一般式： $X-Y-Z$ （ここでXはラジカル重合性不飽和基、Yは疎水性の2価の連結基、Zは親水性基）で表される親水性マクロモノマーに基づく重合単位からなる共重合体であって、その融点が40～150℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。
32. 請求項31に記載のフッ素系共重合体であって、そのガラス転移温度が-20℃～+80℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液
33. 請求項31に記載のフッ素系共重合体であって、その分子量の指標であるQ値が0.1～10,000の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。
34. 請求項31に記載のフッ素系共重合体であって、その粒子径が50nm～300nmの範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。
35. 請求項31に記載のフッ素系共重合体であって、そのフッ素原子の含有量が20～65重量%の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。
36. 請求項31～35のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、該粒子と同じ单量体の組み合わせの混合物100～10,000重量部を乳化重合して得られる水性分散液。
37. 請求項31～36のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子100重量部の存在下に、炭素数1～18のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アル

キルエステルを主成分とするラジカル重合性の単量体混合物5～200重量部を乳化重合して得られる複合粒子が水に分散されていることを特徴とする水性分散液。

38. 請求項31～36のいずれかに記載のフッ素系共重合体の水性分散液に  
5 フッ素系共重合体の固形分100重量部に対して、無機／有機珪素化合物の固  
形分0.1～100重量部が配合されている水性塗料用組成物。
39. 請求項37に記載の水性分散液に、複合粒子の固形分100重量部に対  
して、無機／有機珪素化合物の固形分0.1～100重量部が配合されている水  
性塗料用組成物。
- 10 40. 請求項37に記載の水性分散液に、少なくとも2個のヒドラジン残基を  
有するヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。
41. 請求項1～6のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子100重量部  
の存在下に、(j)アルキル基の単素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキ  
15 ルエステルを主成分とする単量体と(k)カルボニル基含有単量体からなるラジ  
カル重合性の単量体との混合物5～100重量部を乳化重合して得られるフッ  
素系共重合体の水性分散液に、少なくとも2個のヒドラジン残基を含有するヒド  
ラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。
42. 請求項11～16のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子100重  
量部の存在下に、(j)アルキル基の単素数が1～18の(メタ)アクリル酸アル  
20 キルエステルを主成分とする単量体と(k)カルボニル基含有単量体からなる  
ラジカル重合性の単量体との混合物5～100重量部を乳化重合して得られる  
フッ素系共重合体の水性分散液に、少なくとも2個のヒドラジン残基を含有する  
ヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。
43. 請求項21～26のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子100重  
25 量部の存在下に、(j)アルキル基の単素数が1～18の(メタ)アクリル酸アル  
キルエステルを主成分とする単量体と(k)カルボニル基含有単量体からなる  
ラジカル重合性の単量体との混合物5～100重量部を乳化重合して得られる  
フッ素系共重合体の水性分散液に、少なくとも2個のヒドラジン残基を含有する  
ヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。

4 4. 請求項 3 1 ~ 3 6 のいずれかに記載のフッ素系共重合体の粒子 1 0 0 重量部の存在下に、(j) アルキル基の単素数が 1 ~ 1 8 の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする单量体と(k) カルボニル基含有单量体からなるラジカル重合性の单量体との混合物 5 ~ 1 0 0 重量部を乳化重合して得られるフッ素系共重合体の水性分散液に、少なくとも 2 個のヒドラジン残基を含有するヒドラジン誘導体が配合されている水性塗料用組成物。



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP99/04493

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int. Cl<sup>6</sup> C09D127/12, 5/00, 7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int. Cl<sup>6</sup> C09D127/12, 5/00, 7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 51-66321, A (Daikin Industries, Limited), 08 June, 1976 (08.06.76), Claims (Family: none)	1-44
A	JP, 7-268035, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 October, 1995 (17.10.95), Claims (Family: none)	1-44
A	JP, 6-41490, A (Dainippon Ink and Chemicals Inc.), 05 February, 1994 (05.02.94), Claims (Family: none)	1-44
A	JP, 6-25595, A (Central Glass Co., Ltd.), 01 February, 1994 (01.02.94), Claims (Family: none)	1-44
A	JP, 6-322053, A (Toa Gosei Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims (Family: none)	1-44

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"&" document member of the same patent family

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

Date of the actual completion of the international search  
01 November, 1999 (01.11.99)

Date of mailing of the international search report  
09 November, 1999 (09.11.99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04493

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 58-217543, A (Mie Yushikako K.K.), 17 December, 1983 (17.12.83), Claims (Family: none)	1-44

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/04493

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl\*

C09D127/12, 5/00, 7/12

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl\*

C09D127/12, 5/00, 7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), CAOLD(STN), REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 51-66321, A (ダイキン工業株式会社), 8. 6 月. 1976 (08. 06. 76), 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	1-44
A	J P, 7-268035, A (旭硝子株式会社), 17. 10月. 1995 (17. 10. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーな し)	1-44
A	J P, 6-41490, A (大日本インキ化学工業株式会社), 1 5. 2月. 1994 (15. 02. 94), 特許請求の範囲 (ファ ミリーなし)	1-44

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理  
論の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

01.11.99

## 国際調査報告の発送日

09.11.99

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

近藤 政克

4V

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/04493

C(続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-25595, A (セントラル硝子株式会社), 1. 2月. 1994 (01. 02. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-44
A	JP, 6-322053, A (東亞合成株式会社), 22. 11月. 1994 (22. 11. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-44
A	JP, 58-217543, A (三重油脂化工株式会社), 17. 12月. 1983 (17. 12. 83), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-44